

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019775

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-035881
Filing date: 13 February 2004 (13.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

24.12.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月13日
Date of Application:

出願番号 特願2004-035881
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2004-035881]

出願人 ソニー株式会社
Applicant(s):

2005年 2月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 0390854202
【提出日】 平成16年 2月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 6/00
H01M 10/00
H01M 4/02
H01M 4/36

【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
【氏名】 大木 栄幹

【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
【氏名】 中山 有理

【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
【氏名】 野田 和宏

【特許出願人】
【識別番号】 000002185
【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】
【識別番号】 100076059
【弁理士】
【氏名又は名称】 逢坂 宏

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 001775
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9707812

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

第1極と、第2極と、電解質とを有する電気化学デバイスにおいて、

周期表2A族又は／及び3B族元素からなる電解質からイオンを生成し、

前記第1極の活物質が、周期表1B族、2B族、6A族、7A族及び8族からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の化合物からなり、

前記電解質と前記活物質との間の相互作用によって前記イオンの吸収又は放出が行われるように構成した

ことを特徴とする、電気化学デバイス。

【請求項 2】

前記第1極の前記活物質が、下記一般式（1）で表される金属酸化物又は金属硫化物、或いはこれらのうち少なくとも二種以上の混合物である、請求項1に記載した電気化学デバイス。

一般式（1）：MX

（但し、前記一般式（1）において、Mは、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pd、Ag、Pt又はAuであり、Xは、O又はSである。）

【請求項 3】

前記一般式（1）で表される前記金属酸化物又は金属硫化物において、MとXとの元素比（M/X）が0.3～3である、請求項2に記載した電気化学デバイス。

【請求項 4】

前記第1極の前記活物質の平均粒径が1nm以上、100μm以下である、請求項1に記載した電気化学デバイス。

【請求項 5】

前記第1極が、前記活物質と高分子バインダーと導電材料との混合物によって形成されている、請求項1に記載した電気化学デバイス。

【請求項 6】

前記イオンが、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、カルシウムイオンである、請求項1に記載した電気化学デバイス。

【請求項 7】

前記第2極が、マグネシウム金属単体、アルミニウム金属単体、カルシウム金属単体又はこれらの合金からなる、請求項1に記載した電気化学デバイス。

【請求項 8】

前記電解質が電解液又は固体電解質からなる、請求項1に記載した電気化学デバイス。

【請求項 9】

一次又は二次電池として構成されている、請求項1に記載した電気化学デバイス。

【請求項 10】

請求項1～請求項6のいずれか1項に記載した第1極からなる、電極。

【書類名】明細書

【発明の名称】電気化学デバイス及び電極

【技術分野】

【0001】

本発明は、マグネシウムイオン電池等の電気化学デバイス、及びこのデバイスに好適に用いられる電極に関するものである。

【背景技術】

【0002】

これまで、リチウム(Li)の単位体積あたりの容量の大きさが他の元素に比べ優れていることから、リチウムイオン二次電池に関する研究が数多く報告されている。

【0003】

今後、各種デバイスの小型化、携帯化に伴い、リチウムに比べて低起電力が可能であり、元素の単位体積あたりの容量が大きいマグネシウム(Mg)を利用した電池の開発が重要視されている(例えば、後記の非特許文献1参照。)。このようなマグネシウムイオン二次電池の正極は、例えば、活物質としてモリブデンと硫黄とからなる化合物(Mo₆S₆)を含有し、図7に示すような格子状の結晶構造を有する。この電池のメカニズムは、正極の活物質であるMo₆S₆の格子状の結晶構造中にマグネシウムイオン(Mg²⁺)が吸蔵されることによって放電が行われ、充電時には上記のようにして吸蔵されたマグネシウムイオンが格子状の結晶構造から放出される。

【0004】

【非特許文献1】Nature 407, 724-727 (2000)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記したようなマグネシウムイオン電池は、現状ではリチウムイオン二次電池に比べて2倍以上容量が小さい。これは、正極の容量が小さいためである。即ち、上記したような格子状の結晶構造を有する正極は、活物質としてのMo₆S₆の結晶が大部分の割合を占めており、この結晶構造中にマグネシウムイオンを吸蔵することによって放電を行うような従来のメカニズムでは、イオンを吸蔵できる領域が少ないため、容量が小さくなってしまう。そこで、マグネシウムの特性を十分に引き出すことができ、マグネシウムイオン電池独自の高容量を示すことができる正極材料の開発が必須となっている。

【0006】

本発明は、上記したような問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、電池特性を有する電気化学デバイス及び電極を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

即ち、本発明は、第1極と、第2極と、電解質とを有する電気化学デバイスにおいて、周期表2A族又は/及び3B族元素からなる電解質からイオンを生成し、

前記第1極の活物質が、周期表1B族、2B族、6A族、7A族及び8族からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の化合物からなり、

前記電解質と前記活物質との間の相互作用によって前記イオンの吸蔵又は放出が行われるように構成した

ことを特徴とする、電気化学デバイスに係るものである。また、本発明の電気化学デバイスに用いられる電極に係るものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、前記第1極の前記活物質が、周期表1B族、2B族、6A族、7A族及び8族からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の化合物からなり、前記電解質と前記活物質との間の相互作用によって前記イオンの吸蔵又は放出が行われるように構成したので、上記した従来例のマグネシウムイオン二次電池のように、格子状の結晶構造を有す

る正極を用い、放電時にはこの結晶構造中にイオンを吸蔵し、充電時には吸蔵されたイオンを結晶構造から放出する場合に比べて、前記第1極中における前記イオンの吸蔵量又は放出量を大幅に増加することができる。従って、前記イオンの吸蔵又は放出を効率良くかつ高容量で行うことができ、電池として構成したときに優れた特性を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明において、前記第1極の前記活物質が、下記一般式（1）で表される金属酸化物又は金属硫化物、或いはこれらのうち少なくとも二種以上の混合物であることが望ましい。

一般式（1）：MX

（但し、前記一般式（1）において、Mは、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pd、Ag、Pt又はAuであり、Xは、O又はSである。）

【0010】

なお、前記一般式（1）における前記Mとしては、特にCo、Cu、Fe、Niが好ましい。これは、より高容量が得られるためである。

【0011】

前記一般式（1）で表される前記金属酸化物又は金属硫化物において、MとXとの元素比（M/X）が0.3～3であることが好ましく、より好ましくは0.5～0.7である。前記元素比が上記した範囲から外れた場合、前記金属酸化物又は金属硫化物が安定な化合物として成り立つことが難しくなる。

【0012】

また、前記第1極の前記活物質の平均粒径が1nm以上、100μm以下であることが好ましく、より好ましくは1～1000nmであり、更に好ましくは10～300nmである。前記活物質の表面積が大きい程、前記イオンとの前記相互作用に関わる反応面積が増えるので、前記活物質の平均粒径は小さい程望ましく、特にナノオーダーが望ましい。

【0013】

さらに、前記活物質が非導電性なので電気化学反応をスムーズに進行させるために、前記第1極が、前記活物質と導電材料と高分子バインダーとの混合物によって形成されていることが好ましい。前記導電材料としては、例えばグラファイトとカーボンの混合物等が挙げられる。前記高分子バインダーは、前記活物質と前記導電材料とを結着させるためであり、その材質としては特に限定されないが、例えばポリフッ化ビニリデン（PVdF）等が挙げられる。

【0014】

前記イオンとしては、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、カルシウムイオンを挙げることができる。また、前記第2極が、マグネシウム金属単体、アルミニウム金属単体、カルシウム金属単体又はこれらの合金からなることが好ましい。

【0015】

また、前記電解質が電解液又は固体電解質からなることが好ましい。具体的には、例えば、Mg(A1C12EtBu)2のテトラヒドロフラン（THF）溶液等を挙げができる。

【0016】

本発明の電気化学デバイスは、一次又は二次電池として構成することができる。ここで、前記一次電池とは、電池のエネルギーが電池内に化学的エネルギーの形態で存在し、再生されることのない電気化学デバイスである。また、前記二次電池とは、可逆的電気化学反応によって電気エネルギーを放電及び充電する蓄電池である。

【0017】

以下、図面を参照しながら、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0018】

図1は、前記活物質として前記一般式（1）で表される金属酸化物又は金属硫化物（M

X) を用い、前記イオンとしてマグネシウムイオンを用い、二次電池として構成された本発明に基づく電気化学デバイスの放電又は充電のメカニズムを示す模式図である。

【0019】

図1に示すように、放電時には、前記電解質から生成したマグネシウムイオン (Mg^{2+}) と、前記第1極の前記活物質であるMXとの相互作用により $(MX \cdot Mg)^{2+}$ が生成されて、前記マグネシウムイオンの吸蔵が行われる。一方、充電時には、前記放電時に生成された $(MX \cdot Mg)^{2+}$ が再びMXに戻ることによって、前記マグネシウムイオンの放出が行われる。なお、本発明に基づく電気化学デバイスをマグネシウムイオン一次電池として構成した場合は、上記した放電時の前記相互作用のみが行われる。

【0020】

従来例によるマグネシウムイオン電池によれば、 Mo_6S_6 のような化合物からなる格子状の結晶構造を有する正極は、 Mo_6S_6 の結晶が大部分の割合を占めてしまい、マグネシウムイオンを吸蔵することのできる領域が少なくなり、放電容量又は充電容量が小さい。これに対し、電池として構成された本発明に基づく電気化学デバイスは、前記イオンと前記第1極の前記活物質との前記相互作用によって前記イオンの吸蔵又は放出が行われるので、放電容量又は充電容量を大幅に増加することができ、優れた電池特性を得ることができる。

【0021】

図2は、電池として構成された本発明に基づく電気化学デバイスの一例の概略断面図である。なお、図2ではコイン型セルの構造を有する場合を説明する。

【0022】

この電池1は、セパレーター2によって隔離された正極3と負極4とを有し、電池1の内部には前記電解質が充填された状態になっている。

【0023】

正極3は、前記一般式(1)で表されるような前記活物質と、前記導電材料と、前記高分子バインダーとの混合物によって形成されている。

【0024】

また、負極4は、例えば、集電体5上にマグネシウム金属単体等からなる板を貼り付けることによって作製することができる。

【0025】

ガスケット6は、電池1を密閉し、前記電解質の漏出を防ぎ、正極3と負極4との電気的絶縁の確保に機能している。

【0026】

この電池1のメカニズムは、放電時には、前記電解質から生成した前記イオンと、正極3の前記活物質との前記相互作用により前記イオンの吸蔵が行われる。一方、充電時には、前記相互作用によって正極3から前記イオンが放出される。

【0027】

従来例によるマグネシウムイオン電池によれば、 Mo_6S_6 のような化合物からなる格子状の結晶構造を有する正極は、 Mo_6S_6 の結晶が大部分の割合を占めてしまい、マグネシウムイオンを吸蔵することのできる領域が少なくなり、放電容量又は充電容量が小さい。これに対し、電池1として構成された本発明に基づく電気化学デバイスは、前記イオンと正極3の前記活物質との前記相互作用によって前記イオンの吸蔵又は放出が行われるので、放電容量又は充電容量を大幅に増加することができ、優れた電池特性を得ることができる。

【実施例】

【0028】

以下、本発明に基づく実施例について説明する。

【0029】

実施例1

本発明に基づく電気化学デバイスをマグネシウムイオン二次電池として構成した。なお

、マグネシウムイオンを吸収又は放出する正極の前記活物質として、一硫化コバルト（CoS）を用いた。この一硫化コバルトの粒径を光学顕微鏡で確認したところ、3～30μmであり、ばらつきが大きかった。

【0030】

（正極の作製）

CoSにカーボン導電材料（ここでは粒径の小さなグラファイト（商品名：KS6、平均粒径6μm）とカーボン（KB、粒径がナノオーダーの小さなカーボン）の混合物を用いた。）及び高分子バインダー（ここではポリフッ化ビニリデン（PVdF）を用いた。）を加えて十分に混合した後、高分子バインダーを溶解させる溶液（ここではN-メチルピロリドン（NMP）を用いた。）を用いてスラリー状にし、それを真空乾燥させた。乾燥後、十分に粉碎し、ステンレス（SAS）集電体を入れたペレットを作製した。なお、正極材料のそれぞれの重量比は、CoS：グラファイト：KB：PVdF=75：15：5：5とした。

【0031】

（電池の作製）

上記のようにして作製した正極と、負極としてのマグネシウム（Mg）金属板とを、ポリエチレングリコールからなるセパレーターで隔離し、電解液で満たした図2に示すような電気化学デバイス（コイン型セル）を作製した。なお、電解液には、文献Nature 407, 496-499 (2000)で報告されているMg (AlCl₂EtBu)₂のテトラヒドロフラン（THF）溶液（0.5mol/l）をセパレーターをはさんで同量加えて、合計で15.0μl用いた。

【0032】

＜電池の充放電測定＞

上記のようにして作製した電池を用いて、充放電測定を室温で行った。放電時は0.5mAの一定電流で0.2Vになるまで行い、充電時は0.5mAの一定電流で行い、2Vに達したら2Vの一定電圧で0.1mAの電流になるまで行った。測定は放電から開始した。なお、作製直後の電池は、開回路状態で放置しても、電圧が下降しないことを確認した。

【0033】

図3は、充放電測定の結果である。図3に示すように、1サイクル目の放電の際に1.1Vあたりで一定の電圧で放電しているのが分かる。これは、正極の構成物質であるカーボン導電材料及び高分子バインダーに起因するものではないことを確認している。このことから、1サイクル目の放電にて電池反応が確認されたと考えられる。しかし、2サイクル目以降での放電では、0.8V付近に若干の曲線に変化は見られるもののキャパシターに似た挙動を示した。

【0034】

＜電池のサイクリックボルタンメトリー（CV）測定＞

上記の充放電測定を行った電池を用いて、CV測定を室温で行った。測定は開回路状態（OCV）→0.2V→2.0V→OCVを二周、1、5、10mV/sでそれぞれ行った。ここで、測定を2.0Vを超える値で行わないのは、本実施例で用いた電解液が分解してしまう可能性があるためである。

【0035】

図4はCV測定の結果である。各測定においてもキャパシター成分が大きいものの1.3V付近に正極が還元していると思われるピークが見られた。一方、正極が酸化されていると思われる2V付近のピークは、電解液の分解の可能性もあるために、電池反応に起因するものかどうかは断定できない。2.0V付近で電解液が分解してしまい充電できないと考えると、1サイクル目の放電容量が2サイクル目以降のものに比べて大きいのは、放電よりも電解液の分解の方が優先されてしまったということも考えられる。しかし、2サイクル目以降も二次電池として働いていることが確認できた。また、0.5V前後に見られる酸化還元のピークはカーボンによるものであることを確認した。

【0036】

実施例2

マグネシウムイオンを吸蔵又は放出する正極の前記活物質として、酸化コバルト (CoO) を用いた。この酸化コバルトの粒径を光学顕微鏡で確認したところ、3～30 μm の粒径であり、ばらつきが大きかった。

【0037】

(正極の作製)

CoO にカーボン導電材料 (ここでは粒径の小さなグラファイト (商品名: KS 6、平均粒径 6 μm) とカーボン (KB、粒径がナノオーダーの小さなカーボン) の混合物を用いた。) と高分子バインダー (ここではポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた。) を加えて十分に混合した後、高分子バインダーを溶解させる溶液 (ここでは N-メチルピロリドン (NMP) を用いた。) を用いてスラリー状にし、それを真空乾燥させた。乾燥後、十分に粉碎し、ステンレス (SAS) 集電体を入れたペレットを作製した。なお、正極材料のそれぞれの重量比は、CoO:グラファイト:KB:PVdF = 75:15:5:5とした。

【0038】

(電池の作製)

上記のようにして作製した正極と、負極としてのマグネシウム (Mg) 金属板とを、ポリエチレングリコールからなるセパレーターで隔離し、電解液で満たした図 2 に示すような電気化学デバイス (コイン型セル) を作製した。なお、電解液には、文献 Nature 407, 496-499 (2000) で報告されている Mg (AlCl₂EtBu)₂ のテトラヒドロフラン (THF) 溶液 (0.5 mol/l) をセパレーターをはさんで同量加えて、合計で 150 μl 用いた。

【0039】

<電池の充放電測定>

上記のようにして作製した電池を用いて、充放電測定を室温で行った。放電時は 0.5 mA の一定電流で 0.2 V になるまで行い、充電時は 0.5 mA の一定電流で行い、2 V に達したら 2 V の一定電圧で 0.1 mA の電流になるまで行った。測定は放電から開始した。なお、作製直後の電池は、開回路状態で放置しても、電圧が下降しないことを確認した。

【0040】

図 5 は、充放電測定の結果である。実施例 1 の CoS を用いた場合のように一定の電圧で放電する挙動は見られないが、1.3～1.0 V 付近にかけてなだらかな電圧減少で放電しているのが分かる。2 サイクル目以降は、キャパシターのような挙動を示すのは、CoS の時と変わらない。

【0041】

比較例1

正極の活物質として Mo₆S₆ を用いた以外は、上記の実施例 1 又は実施例 2 と同様にしてマグネシウムイオン電池を作製した。そして、作製した比較例の電池を用い、上記と同様の方法によって充放電測定を行った。

【0042】

図 6 は、充放電測定の結果である。約 1 V の起電力で 80 mA h/g の容量が得られているのが分かる。2 サイクル目以降は同じ挙動を示し、1 サイクル目よりも容量が小さくなっているのが分かる。なお、600 サイクル重ねてもほとんど変わらない挙動を示すことが報告されている (Nature 407, 724 (2000))。本発明に基づく電気化学デバイスにおいては、最適化を行うことで 500 mA h/g 以上の容量が得られる可能性が計算から分かっているのに対し、この系では最大で 122 mA h/g の容量しか得られなかった。

【0043】

また、実施例 1 及び実施例 2 共に、電池特性測定後、充電直後及び放電直後における正極の結晶構造を比較したところ変化はなかった。更に、電池測定を行う前の結晶状態から

変化がないことが分かっている。上記より明らかなように、使用した正極材料が電池反応を示したことから、前記活物質の表面でのみ反応が起こっていることが考えられる。

【0044】

例えば、これまで多くの報告がなされているリチウムイオン二次電池では、正極の活物質の粒径が大きいと容量が小さかったり、サイクル特性が悪くなるという結果が報告されている（文献J. Electrochem. Soc., 149, A627-A634 (2002)）。また、リチウムイオン電池の放電の際には電圧を十分に下げ、充電の際には電圧を十分に上げないと充放電効率が悪いという報告もされている。これによれば、今回使用した電解質は2.5V以上で確実に分解してしまうので、この電解質では最適な範囲で実験できていない可能性が考えられる。また、本実施例では、正極の前記活物質であるCoS及びCoOの粒径が3~30μmと大きかった。上記したリチウムイオン電池の系で報告されているものと同様にして、粒径がナノオーダーの前記活物質を有する正極であれば、容量を数百倍向上することができると考えられる。

【0045】

従って、正極の前記活物質の粒径の微細化、負極の構成材料の最適化、電位窓の大きな電解質及び電解液の開発を実現することができれば、現状のリチウムイオン二次電池よりも大きな容量を実現することが可能である。

【0046】

また、負極の構成材料として同じものを用いた際に期待される理論容量は、マグネシウムイオンとリチウムイオンとでは変わらず、単位体積当たりの容量はリチウムよりマグネシウムの方が大きいので、本発明に基づく電気化学デバイスとしてのマグネシウムイオン電池は、将来、リチウムイオン二次電池を越える電池特性を示すことが期待できる。

【0047】

以上、本発明を実施の形態及び実施例について説明したが、上述の例は、本発明の技術的思想に基づき種々に変形が可能である。

【0048】

例えば、一次又は二次電池として好適な本発明に基づく電気化学デバイスにおいて、その形状、構成、材質等は本発明を逸脱しない限り、適宜選択可能である。

【0049】

また、前記イオンとしてマグネシウムイオンを用いた例を説明したが、この他にアルミニウムイオン、カルシウムイオン等が挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明の実施の形態による、本発明に基づく電気化学デバイスの前記イオンの吸収又は放出のメカニズムを示す模式図である。

【図2】同、本発明に基づく電気化学デバイスの一例の概略断面図である。

【図3】本発明の実施例による、マグネシウムイオン二次電池として構成された本発明に基づく電気化学デバイスの充放電測定の結果を示すグラフである。

【図4】同、マグネシウムイオン二次電池として構成された本発明に基づく電気化学デバイスのCV測定の結果を示すグラフである。

【図5】同、マグネシウムイオン二次電池として構成された本発明に基づく電気化学デバイスの充放電測定の結果を示すグラフである。

【図6】同、正極の活物質としてMn_{0.6}S₆を用いて作製した比較例によるマグネシウムイオン電池の充放電測定の結果を示すグラフである。

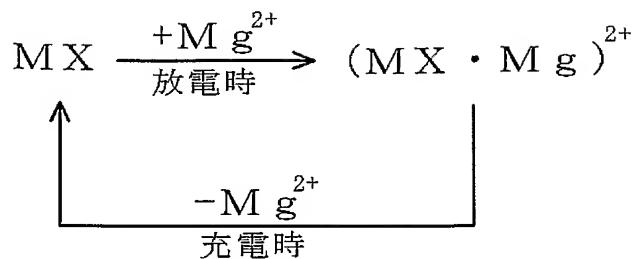
【図7】従来例による、マグネシウムイオン二次電池の正極における充放電のメカニズムを示す模式図である。

【符号の説明】

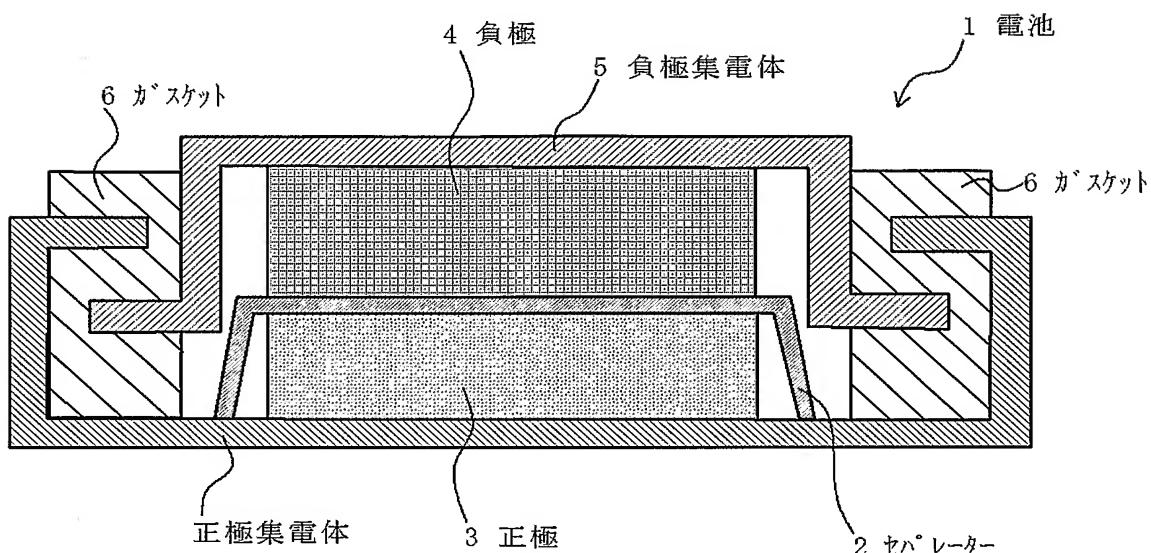
【0051】

1…電池、2…セパレーター、3…正極、4…負極、5…負極集電体、6…ガスケット

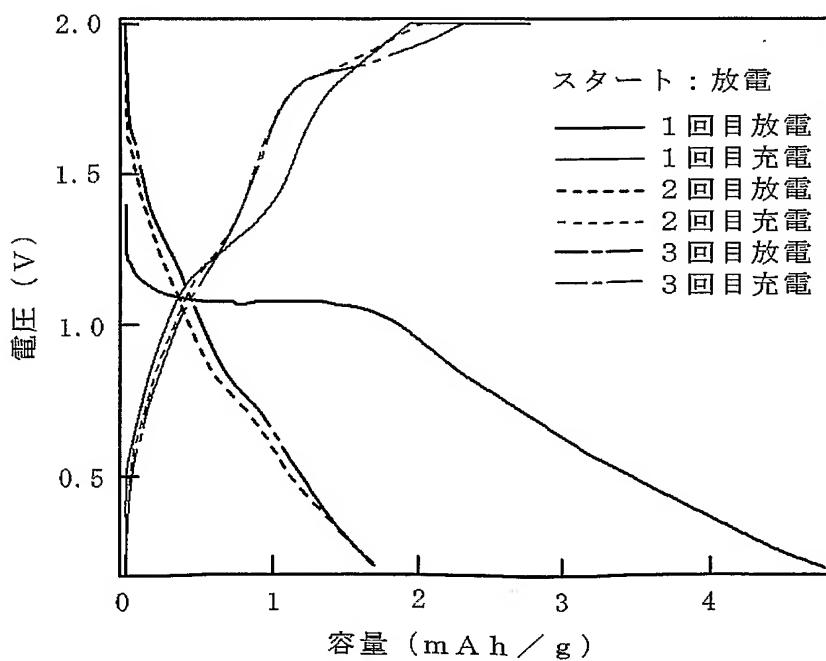
【書類名】図面
【図1】



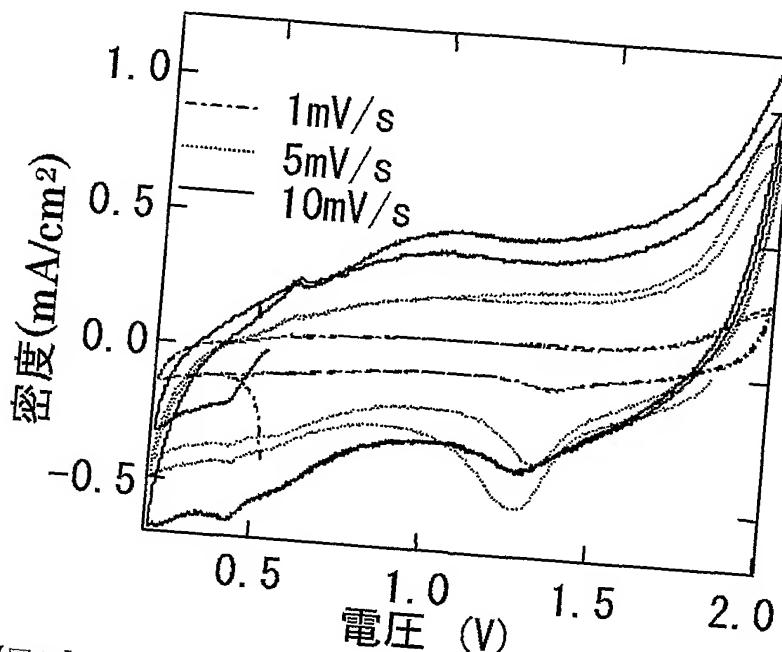
【図2】



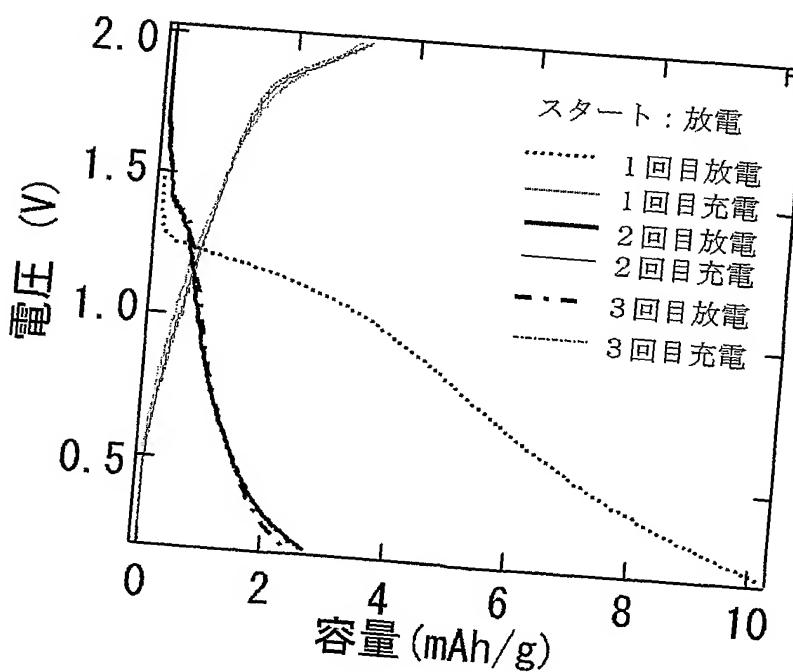
【図3】



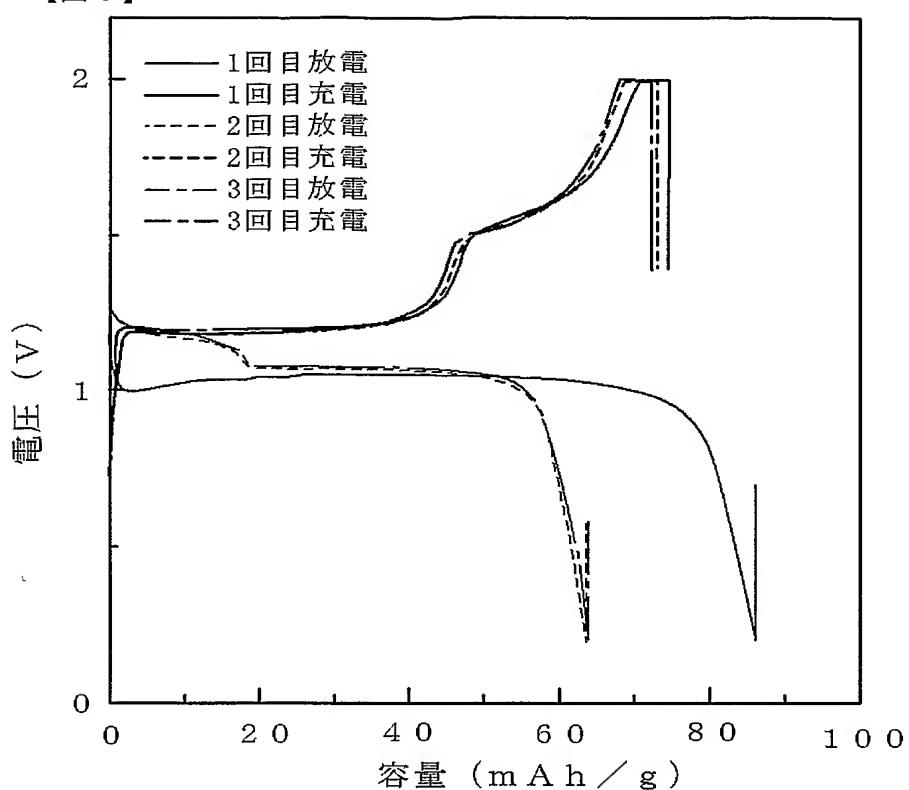
【図4】



【図5】



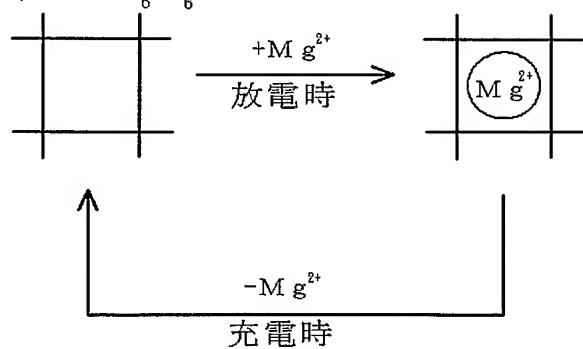
【図6】



【図7】

格子状の結晶構造を

有する $M_{0.6}S_6$



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 電池特性を有する電気化学デバイス及び電極を提供すること。

【解決手段】 第1極と、第2極と、電解質とを有する電気化学デバイスにおいて、

周期表2A族又は／及び3B族元素からなる電解質からイオンを生成し、

前記第1極の活物質が、周期表1B族、2B族、6A族、7A族及び8族からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の化合物からなり、

前記電解質と前記活物質との間の相互作用によって前記イオンの吸蔵又は放出が行われるように構成した

ことを特徴とする、電気化学デバイス。また、本発明の電気化学デバイスに用いられる電極。

【選択図】

図1

特願 2004-035881

出願人履歴情報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏名 ソニー株式会社